# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-017827

(43)Date of publication of application : 25.01.1991

(51)Int.CI. G11B 5/842

G11B 5/702

(21)Application number : 01-152933

(22)Date of filing : 15.06.1989

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72)Inventor : OKITA TSUTOMU
TSUNOISHI YUTAKA

(54) PRODUCTION OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To assure dispersibility and lubricity and to improve a traveling property and durability by specifying the crystallyte size of ferromagnetic fine powder to ≤500Å, specifying a binder and adding fatty acid to the powder just prior to application.

CONSTITUTION: The crystallyte size of the ferromagnetic fine powder is specified to ≤500Å, and the binder which contains ≥1 kinds selected from -SO3M, -OSO3M, -PO3M2-, -OPO3M2, -COOM (M denotes hydrogen, alkaline or ammonium) and has ≥1 pieces of epoxy rings in the molecule is used as the binder. The aliphat. acid is added to the powder just prior to the application. Polar groups are extremely easily adsorbed onto the ferromagnetic fine powder in this way and the dispersion of a high degree is attained by the presence of the epoxy groups. Further, the lubricating characteristics are improved while the dispersibility is assured if the fatty acid is added to the magnetic coating liquid after kneading and dispersing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　平3－17827

| ⑤Int.Cl.[5] | | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑬公開　平成3年(1991)1月25日 |
|---|---|---|---|---|
| G 11 B | 5/842 | A | 6911－5D | |
| | 5/702 | | 7177－5D | |

審査請求　未請求　請求項の数 2　（全9頁）

⑭発明の名称　磁気記録媒体の製造方法

⑳特　願　平1－152933
㉒出　願　平1(1989)6月15日

㉑発明者　沖田　務　神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号　富士写真フイルム株式会社内
㉑発明者　角石　裕　神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号　富士写真フイルム株式会社内
㉑出願人　富士写真フイルム株式会社　神奈川県南足柄市中沼210番地

## 明　細　書

1. 発明の名称　磁気記録媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 強磁性微粉末と結合剤と溶媒とを混練する工程、次に必要により結合剤と溶媒とを更に加えて分散する工程、得られた磁性塗料を非磁性支持体上に塗布する工程よりなる磁気記録媒体の製造方法において、前記強磁性微粉末の結晶子サイズが５００オングストローム以下であり、前記結合剤が－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＯＳＯ$_3$Ｍ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＯＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＣＯＯＭ（Ｍは水素、アルカリ金属もしくはアンモニウムを示す）から選ばれた１種以上とエポキシ基を少なくとも分子中に１個以上有し、かつ前記分散する工程の後に１分子中の炭素数が１２～２６の脂肪酸を添加する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 前記混練する工程の前に前記強磁性粉末を粉砕する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は非磁性支持体上に強磁性微粉末を結合剤に分散してなる磁性層を設けた磁気記録媒体の製造方法に関し、走行性、耐久性に優れ、かつ電磁変換特性の良好なる磁気記録媒体の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

磁気記録媒体においては、高密度記録の要求が高まり、そのため強磁性微粉末の粒子サイズを小さくする方法、強磁性微粉末の分散性の向上、磁性層の表面性の向上、強磁性微粉末の充填度の向上などが必要である。

強磁性微粉末の分散性の向上をはかるため特公昭５８－４１５６５、特開昭５７－４４２２７、特開昭５９－３０２３５、特開昭６０－２３８３０６、特開昭６０－２３８３０９、特開昭６０－２３８３７１などの公報には－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＯＳＯ$_3$Ｍ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＯＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＣＯＯＭなどの極性基を含む結合剤あるいはこれらの極性基とエポキシ環とを併せ持つ結合剤を用いることが開示されている。

これらの結合剤は強磁性微粉末への吸着力が高く、従来用いていた極性基のみを含有する結合剤に比べ良好な分散性の得られるものである。しかしこれらの良好な結合剤を選んでも、高密度記録のために強磁性微粉末の粒子サイズを微細にすればするほど分散が困難になり、これらの高分散性結合剤の性能を発揮させる技術開発が待ち望まれていた。

一方特開昭60-147931、同60-187931、同62-143230などには脂肪酸などの潤滑剤の添加工程を、結合剤と強磁性微粉末との分散工程の後に行う工程技術が開示されている。しかしながらこれらの技術では特に結晶子サイズが500オングストローム以下の強磁性微粉末の分散性を向上させた電磁変換特性の高い磁気記録媒体が得られず、斜角高密度記録のために強磁性微粉末を微細にしたことが有効に作用しなかった。

また上記の公報などに記載された方法では耐久性、および走行性が不満足であり、特に電磁変換特性を向上させるために磁性層の表面性を平滑にするとさらに悪化するのである。

すなわち特開昭62-143230にはスルホ基又はホスホ基をアルカリ金属塩の形で含有する結合剤を含む溶液中に強磁性粉末を分散させる工程と、しかる後にこの分散液に脂肪酸を添加する工程と、得られた磁性塗料を塗布する工程とを有する磁気記録媒体の製造方法が提案されている。

スルホ基及び／又はホスホ基をアルカリ金属塩の形で含有しているため強磁性粉末の分散性が向上し磁性層の表面平滑性が良好となり、しかも強磁性粉末の分散液に脂肪酸を添加しているために脂肪酸が強磁性粉末に吸着せず、安定した走行性が得られるとするものである。

しかしながら結晶子サイズが500オングストローム以下の微細な強磁性粉末を用いた場合にはS／Nが十分改良できず、$\mu$値も高く、かつスチル耐久性も十分ではなかった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は粒子サイズの極めて小さい強磁性微粉末を用いて、高度に強磁性微粉末を分散させ、極めて電磁変換特性が良好で、しかも耐久性、走行性が両立する磁気記録媒体の製造方法を提供しようとすることである。しかも分散に要する時間が短く生産コストの低減した磁気記録媒体の製造方法を提供しようとすることである。

〔発明の構成〕

すなわち本発明の上記目的は強磁性微粉末と結合剤と溶媒とを混練する工程、次に必要により結合剤と溶媒とを更に加えて分散する工程、得られた磁性塗料を非磁性支持体上に塗布する工程よりなる磁気記録媒体の製造方法において、前記強磁性微粉末の結晶子サイズが500オングストローム以下であり、前記結合剤が$-SO_3M$、$-OSO_3M$、$-PO_3M_2$、$-OPO_3M_2$、$-COOM$（Mは水素、アルカリ金属もしくはアンモニウムを示す）から選ばれた1種以上とエポキシ基を少なくとも分子中に1個以上有し、かつ前記分散する工程の後に1分子中の炭素数が12～26の脂肪酸を添加する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。更に好ましくは前記混練する工程の前に前記強磁性粉末を粉砕する工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体によって達成することができる。

すなわち本発明は結晶子サイズが500オングストローム以下という極めて微細な強磁性微粉末を$-SO_3M$、$-OSO_3M$、$-PO_3M_2$、$-OPO_3M_2$、$-COOM$の如き極性基とエポキシ基を分子中に含む結合剤を用いて混練、分散することにより、前記極性基が前記強磁性微粉末に極めて吸着しやすいと共にエポキシ基の存在により高度の分散が達成されるものである。そして混練、分散の後で磁性塗液に脂肪酸を加えることによって強磁性微粉末の分散性を確保しながら顕著に潤滑特性を改良するものである。これは脂肪酸を混練、分散時に加えると脂肪酸があるために結合剤中のエポキシ基を阻害させてしまい、本来のエポキシ基の有する効果を阻害すると共に更に増粘などの問題が生じるからであり、本発明ではこのような問題は生じない。又脂肪酸を後から添加する

ために強磁性微粉末との吸着が生じず、有効に結合剤の極性基と強磁性微粉末との吸着が生じ、分散性が良化すると共にμ値及びスチル耐久性が大巾に改良されるものである。

本発明の混練する工程・分散する工程は前述の結合剤と溶剤を強磁性微粉末とともに、グラインダー、ロールミルもしくはニーダーなどでまず混練し、ついで分散する。分散の時にはサンドミル、ボールミル、アトライター、ヘンシェルミキサーなどを使用することができる。このとき結合剤は溶剤に溶解して投入してもいいし、溶剤と結合剤を別々に投入してもいい。

強磁性微粉末はそれ自身が持つ磁性のため2次凝集しているので、機械的に粉砕することが必要でありこの工程を導入することによって、本発明の効果は更に発現する。粉砕工程は、シンプソンミル（飯東工業製）、サンドミル（松本鋳造工業製）、サンドグラインダー、2本ロールミル、3本ロールミル、オープンニーダー、加圧ニーダー、連続ニーダー、ヘンシェルミキサー、フラットミルなどを用いることができる。好ましいのは次の混練工程で用いる設備と同じ設備をもちいると移送工程が無くなるので都合がよい。この粉砕工程を導入することにより分散時間が短縮できたり、分散性がさらに向上して好ましいことがわかった。

本発明に用いられる強磁性微粉末としては、強磁性合金粉末、強磁性酸化鉄微粉末、Co ドープの強磁性酸化鉄微粉末、強磁性二酸化クロム微粉末、バリウムフェライトなどが使用できる。強磁性合金粉末、Co ドープの強磁性酸化鉄微粉末、強磁性酸化鉄、二酸化クロムの針状比は、2／1～20／1程度、好ましくは5／1以上平均長は0．2～2．0μm程度の範囲が有効である。本発明の強磁性微粉末の結晶子サイズとしては500オングストローム以下であり、特に効果的なのは400オングストローム以下、最も効果的なのは300オングストローム以下である（結晶子サイズはX線回折による）。但し本発明の主旨によりこの結晶子サイズ以下の場合に本発明の技術を用いることにより電磁変換特性、走行性、耐久性などの効果が発現される。強磁性合金粉末は金属分が75wt%以上であり、金属分の80wt%以上が強磁性金属（即ち、Fe、Co、Ni、Fe－Ni、Co－Ni、Fe－Co－Ni）の粒子である。

本発明において用いられる－$SO_3M$、－$OSO_3M$、－$PO_3M_2$、－$OPO_3M_2$、－COOM（MはH、アルカリ金属もしくはアンモニウム）から選ばれた1種以上とエポキシ環とを少なくとも分子中に1個以上有する結合剤としては、塩化ビニル系重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル－プロピオン酸ビニル系共重合体、塩化ビニリデン－酢酸ビニル系共重合体などの共重合体系であることが好ましい。これらの極性基として好ましいものは、－$SO_3M$、－$CO_2M$であり、更に好ましくは－$SO_3M$である。これらの極性基の含有量としてはポリマー1グラムあたり$1\times10^{-7}$～$1\times10^{-3}$当量程度含むものが好ましく、更に好ましくは$1\times10^{-5}$～$5\times10^{-4}$当量である。この範囲を外れると強磁性微粉末の分散性が不良となり、また電磁変換特性も大幅に低下する。これらの極性基は1種以上あればよく2種以上あつてもよい。また更に－OH基があると分散性の向上に有効的である。エポキシ環の含有量としては、ポリマー1グラムあたり$1\times10^{-6}$～$1\times10^{-2}$モルであり、好ましくは$5\times10^{-6}$～$5\times10^{-3}$モルである。重量平均分子量としては20，000～100，000好ましくは30，000～80，000である。この範囲を外れると分散性が不良になったりあるいは耐久性が悪くなったりする。

これらの結合剤の合成は、塩化ビニル－グリシジル（メタ）アクリレート系共重合体への付加反応、あるいは塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体を鹸化することによって生じたヒドロキシル基の一部を変性することなどによって得ることができ、また特開昭60－238306、同60－238309、同60－238371などに記載されている方法を用いてもよい。また電子線などの放射線照射などにより重合硬化する樹脂例えば、特開

昭61－89207号、同61－106605号、同57－40744号、同59－8126号、同62－112665号、同62－112668号などに開示されているものも使用できる。

また本発明で使用する脂肪酸は炭素数の総和が12～26のもの、特に14～20のものが走行性および耐久性向上に効果的で好ましい。これらの好ましい具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコ酸、エライジン酸、ベヘン酸などの脂肪酸類などである。

脂肪酸を添加する工程は、分散液調製後に塗布直前に1軸デスパ、2軸デスパ、サンドミル、ボールミル、高速ミキサーなどを用いておこなう。本発明では結合剤の一部として硬化剤を用いることができるが、硬化剤はこれら脂肪酸と同時に添加することができる。脂肪酸の分散液への添加時期は塗布の15時間前、好ましくは5時間前である。

脂肪酸の添加量は、強磁性微粉末に対して0.5～10重量%、特に好ましくは1.0～5.0重量%が適当である。脂肪酸の添加量がこの範囲をこえると、磁性層表面の潤滑剤が過剰になり、デッキ走行時に貼りつき等の故障の原因になったりすることがあるだけでなく、磁性層の結合剤を可塑化する作用によりかえつて耐久性が低下する等の問題がある。添加量がこの範囲を下まわると当然のことながら走行性が不十分となり効果が得られない。

本発明においては、その他の潤滑剤を混在させてもよい。併用できる潤滑剤としては、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル（各種モノエステルをはじめソルビタン、グリセリン等多価エステルの脂肪酸エステル、多塩基酸のエステル化物等）、金属石鹸、高級脂肪族アルコール、モノアルキルフォスフェート、ジアルキルフォスフェート、トリアルキルフォスフェート、パラフィン類、シリコーンオイル、脂肪酸変性のシリコン化合物、弗素系オイル、パーフロロアルキル基をもつエステル、パーフロロアルキルのシリコン化合物、動植物油、鉱油、高級脂肪族アミン；更にグラファイト、シリカ、二硫化モリブデン、二硫化タングステン等の無機微粉末等があげられる。

これらの潤滑剤の中でも好ましいのは炭素数10～22の脂肪酸アミド類、炭素数22～36の脂肪酸エステル、炭素数6以上のパーフロロアルキル基を有するエステル、炭素数6以上のパーフロロアルキル基を有するシリコン化合物である。

本発明で用いられる結合剤として上記結合剤にその他の樹脂を加えることができる。例えば、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルとビニルアルコール、マレイン酸および／またはアクリル酸との共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル・アクリロニトリル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ニトロセルロース樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。これらのなかでも分散性・耐久性を更に高めるために最も好ましいものは、分子中に、極性基（エポキシ基、及び$-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-PO_3M_2$, $-OPO_3M_2$のうちの少なくとも一種、ただしMは水素、アルカリ金属またはアンモニウムである）を導入したポリウレタン樹脂である。これらのウレタン樹脂については、特開昭57－165464、特公昭58－41565、特開昭62－40615、同59－30235、極性基の含有量としてはポリマー1グラム当り$1\times10^{-6}$～$1\times10^{-3}$当量が好ましい範囲であり、骨格としてはポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルエーテル、ポリカーボネートなどいずれでもよい。以上列挙の高分子結合剤は単独または数種混合で使用され、しばしばイソシアネート系の公知の架橋剤（例えばトリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3付加物など）を添加して硬化処理される。

また、アクリル酸エステル系のオリゴマーと、モノマーを結合剤として用い、放射線照射によっ

て硬化する結合剤系も用いることができる。

本発明の磁気記録媒体の磁性層中の全結合剤の含有量は、通常は強磁性微粉末100重量部に対して10～100重量部であり、好ましくは15～30重量部である。

混練、分散、磁性塗液の塗布に用いる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；エチルエーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼンなどの塩素化炭化水素等が選択して使用できる。

また、本発明の磁性塗液には、さらに、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤等の添加剤を加えてもよい。使用される研磨剤は、モース硬度が5以上、好ましくは8以上であれば特に制限はない。モース硬度が5以上の研磨剤の例としては、$Al_2O_3$(モース硬度9)、TiO（同6）、$TiO_2$（同6．5）、$SiO_2$(同7)、$SnO_2$(同6．5)、$Cr_2O_3$（同9）、および$\alpha-Fe_2O_3$（同5．5）を挙げることができ、これらを単独あるいは混合して用いることができる。とくに好ましいのはモース硬度が8以上の研磨剤である。モース硬度が5よりも低い研磨剤を用いた場合には、磁性層から研磨剤が脱落しやすく、またヘッドを研磨する作用も殆どないため、ヘッド目詰まりを発生しやすく、また走行耐久性も乏しくなる。研磨剤の含有量は、通常、強磁性微粉末100重量部に対して0．1～20重量部の範囲であり、好ましくは1～10重量部の範囲である。帯電防止剤としては、カーボンブラック（特に、平均粒径が10～300nm（ナノメートル；$10^{-9}$）のもの）などを含有させることが望ましい。

非磁性支持体上へ前記の磁性層を塗布する方法としてはエアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用でき、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の「コーティング工学」253頁～271頁（昭和46・3・20発行）に詳細に記載されている。

磁性塗液を塗布する非磁性支持体の素材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2，6－ナフタレートなどのポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテートなどのセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミドなどプラスチック、その他に用途に応じてアルミニウム、銅、錫、亜鉛又はこれらを含む非磁性合金などの非磁性金属類、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチック類も使用できる。非磁性支持体の厚みは3～100μ、磁気テープとしては好ましくは3～20μ、磁気ディスクとしては20～100μが通常使用される範囲である。

また非磁性支持体の形態はフィルム、テープ、シート、ディスク、カード、ドラムなどいずれでもよく、形態に応じて種々の材料が必要に応じて選択される。

また本発明の非磁性支持体は帯電防止、転写防止、ワウフラッター防止、磁気記録媒体の強度向上、バック面のマット化等の目的で、磁性層を設けた側の反対の面（バック面）にいわゆるバックコートがなされていてもよい。

〔発明の効果〕

本発明の効果は、分散性を向上させる結合剤として上記の極性基とエポキシ環とを併せもつ化合物の分散能力を最大限に発揮させるため、脂肪酸を塗布直前で添加することにより、脂肪酸による悪影響を取り除くことができるものであり、他の効果は脂肪酸の持つ潤滑性能を最大限に発揮し、

磁気記録媒体としての走行性・耐久性を向上させるため、脂肪酸の強磁性微粉末への吸着・および結合剤に対する可塑化を防止しようとするものである。またいま一つの効果としては結合剤に含まれるエポキシ環と脂肪酸の反応を回避し、脂肪酸の潤滑剤としての性能を発揮するものである。すなわちエポキシ環を有する結合剤と脂肪酸を分散工程で共存させるとエポキシ環の開環反応がおこり、磁性塗液が塗布前に増粘してしまって濾過あるいは塗布ができないという問題を惹起するが本発明ではこのような問題は生じない。

すなわち本発明は結晶子サイズが５００オングストローム以下という微細な強磁性粉末を極性基とエポキシ基を分子中に含む結合剤を用いることにより、極性基の吸着のしやすさ、エポキシ基の分散性改良効果により高度の分散が得られると共に、脂肪酸が混練・分散時に磁性塗液中に存在しないために脂肪酸が強磁性粉末に吸着して潤滑剤として用いる脂肪酸が少なくなったり、それを防止するために脂肪酸の量を増すと可塑化を起こすばかりでなく、脂肪酸が前記結合剤のエポキシ基を開環してしまうため、増粘する等の問題も生じず、高S／N、低いμ値、長いスチル耐久時間を確保できる。

〔実施例〕

つぎに本発明の磁気記録媒体を製造する方法の例を述べる。

次に実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」の表示は「重量部」を示すものとする。

〔例１〕

強磁性合金粉末（組成：Fe ９４%、Zn ４%、Ni ２%、Hc １５０００e．結晶子サイズ２００オングストローム）１００部をオープンニーダーで１０分間粉砕し、次いで塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタアクリレート＝８６／９／５の共重合体にヒドロキシエチルスルフォネートナトリウム塩を付加した化合物（$SO_3Na$＝６×$10^{-5}$eq／g，エポキシ＝１×$10^{-3}$eq／g，Mw30,000）を１０部及びメチルエチルケトン６０部で６０分間混練し、次いで

| | |
|---|---|
| $SO_3Na$含有ウレタン樹脂 | １０部 |
| （東洋紡　UR８２００） | （固形分） |
| 研磨剤（$Al_2O_3$ | ２部 |
| 粒子サイズ０．３μm） | |
| カーボンブラック | ２部 |
| （粒子サイズ　４０mμ） | |
| メチルエチルケトン／トルエン＝１／１ | ２００部 |

を加えてサンドミルで120 分間分散した。これに

| | |
|---|---|
| ポリイソシアネート | ５部 |
| （日本ポリウレタン製 | （固形分） |
| コロネート３０４１） | |
| ステアリン酸 | １部 |
| ブチルステアレート | １部 |
| メチルエチルケトン | ５０部 |

を加え、さらに２０分間撹拌混合したあと、１μmの平均孔径を有するフィルタを用いてろ過し、磁性塗料を調製した。得られた磁性塗料を乾燥後の厚さが３．０μmになるように、厚さ１０μmのポリエチレンテレフタレート支持体の表面にリバースロールを用いて塗布した。

磁性塗料が塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態で３０００ガウスの磁石で磁場配向を行ない、さらに乾燥後、スーパーカレンダー処理を行なった後８mm幅にスリットして、８mmビデオテープを製造した。

以下例１と同様にして実験を行った。得られたテープの評価結果を第１表にまとめて示す。

例２

例１において、ステアリン酸を分散工程で添加し例２とした。

例３

例１において塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタアクリレート＝８６／９／５の共重合体にヒドロキシエチルスルフォネートナトリウム塩を付加した化合物の替わりに、塩化ビニル／酢酸ビニル/3-allyloxy-2-hydroxypropanesulfonate 共重合体（$SO_3Na$ ６×$10^{-5}$eq/g，エポキシ基な

し、Mw30,000）を用いて、例3とした。

例4

例1において塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタアクリレート＝86／9／5の共重合体を、そのまま用いて、例4とした。

例5

例4において、ステアリン酸を分散工程で添加し例5とした。

例6

例1において塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタアクリレート＝86／9／5の共重合体にヒドロキシエチルスルフオネートナトリウム塩を付加した化合物の替わりに、塩化ビニル／酢酸ビニル／マレイン酸＝92／4／4の共重合体を用い、例6とした。

例7

例3において、ステアリン酸を分散工程で添加し例7とした。

例8

例1において塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタアクリレート＝86／9／5の共重合体にヒドロキシエチルスルフオネートナトリウム塩を付加した化合物として、（$SO_3Na$ ＝$4\times10^{-4}$ eq/g，エポキシ＝$4\times10^{-3}$eq/g，Mw30,000）を用い、例8とした。

例9

例1において塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタアクリレート＝86／9／5の共重合体にヒドロキシエチルスルフオネートナトリウム塩を付加した化合物として、（$SO_3Na$ ＝$4\times10^{-4}$ eq/g，エポキシ＝$8\times10^{-4}$eq/g，Mw30,000）を用い、例9とした。

例10

例1で強磁性合金粉末の替わりにCoドープしたγ－酸化鉄を用い、例10とした。

（Hc 9000e、結晶子サイズ　250オングストローム）

例11

例10において分散工程でステアリン酸を添加して実施し比較例11とした。

例12

例1において強磁性合金粉末として結晶子サイズ400オングストロームのものを用い、例12とした。

例13

例1において強磁性合金粉末として結晶子サイズ600オングストロームのものを用い、例13とした。

第1表

| | S/N(db) | μ値 | 走行耐久時間（分） |
|---|---|---|---|
| 例1 | +2.5 | 0.27 | 30以上 |
| 〃2 | +0.0 | 0.35 | 18 |
| 〃3 | −1.2 | 0.32 | 7 |
| 〃4 | −1.8 | 0.45 | 18 |
| 〃5 | −1.5 | 0.36 | 8 |
| 〃6 | −1.3 | 0.33 | 10 |
| 〃7 | −1.8 | 0.36 | 5 |
| 〃8 | +2.0 | 0.28 | 30以上 |
| 〃9 | +2.2 | 0.29 | 30以上 |
| 〃10 | +3.2 | 0.24 | 30以上 |
| 〃11 | +0.0 | 0.33 | 13 |
| 〃12 | +1.5 | 0.25 | 30以上 |
| 〃13 | −3.5 | 0.25 | 19 |

「評価方法」

1）　電磁変換特性：　上記のようにして得られたビデオテープにVTR（富士写真フイルム㈱：FUJIX－8）を用いて7MHzの信号を記録し、再生した。基準テープ（例2）に記録した7MHzの再生出力をOdBとしたときのビデオテープの相対的な再生出力を測定した。

ただし例10および例11は、1／2インチにスリットしS－VHS　VIDEO　TAPE　RECORDER（松下電産製　AG6200）を用いて、比較例7に対する再生出力を測定した。

2）　走行性：　得られたビデオテープとステンレスポールとを50gの張力（$T_1$）で接触（巻きつけ角180°）させて、この条件下で、ビデオテープを3.3cm／sの速度で走行させるのに必要な張力（$T_2$）を測定した。この測定値をもとに、下記計算式によりビデオテープの摩擦係数μをもとめた。

$$\mu=1/\pi\cdot\ln(T_2/T_1)$$

尚、摩擦係数のテストは、25℃、70%RH

の条件で行なった。

3） 耐久性： 上記のＰＵＪＩＸ－８を用いてスチル状態でテストし、再生出力が記録信号の５０％になるまでの時間を測定した。このときアンローディング（ Unloading ）機能は解除した。ただし例１０および例１１は、１／２インチにスリットしＳ－ＶＨＳ ＶＩＤＥＯ ＴＡＰＥ ＲＥＣＯＲＤＥＲ（松下電産製 ＡＣ６２００）を用いて評価した。

4）ポリマー中のエポキシ基含有量の定量方法：

６Ｎ ＨＣｌで４０℃１時間の条件で開環させ残ったＨＣｌをＫＯＨ溶液で逆滴定した。

本発明の結合剤と添加剤との組合せによる本発明の製造方法によって得られた磁気記録媒体は、良好な電磁変換特性を示し、また動摩擦係数が低く、優れたスチル耐久性を示すことがわかる。（例１、例８、例９、例１０、例１２）

しかし、脂肪酸を分散する工程で加えた例２、エポキシ基のない結合剤を用いた例３、極性基を含有しない結合剤を用いた例４は、いずれもS/Nが低く、μ値が高く、スチル耐久時間も短かいことがわかる。また強磁性粉末として結晶子サイズの大きいものは（例１３）はＳ／Ｎが低く、スチル耐久時間も短かいことがわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

# 手続補正書（自発）

平成２年４月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成１年特 願 第132933号

2. 発明の名称 磁気記録媒体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布２丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

特許庁 2.4.11

特許庁 2.4.18 出願課 発明

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

１）第１２頁９行目及び第１３頁１行目の

「シリコン」を

「シリコーン」

と補正する。

２）第１４頁９～１０行目の

「同５９－３０２３５」を

「同５９－３０２３５等に記載されている。」

と補正する。

３）第１９頁２０行目の

「量を増すと」を

「量を増すというようなことがないため」

と補正する。

４）第２０頁１行目の

「ばかりでなく」を

「こともなく」

と補正する。

5）第20頁2行目の

「しまうため」を

「しまうこともなく」

と補正する。

6）第27頁5行目の

「 Unloarding 」を

「 Unloading 」

と補正する。